

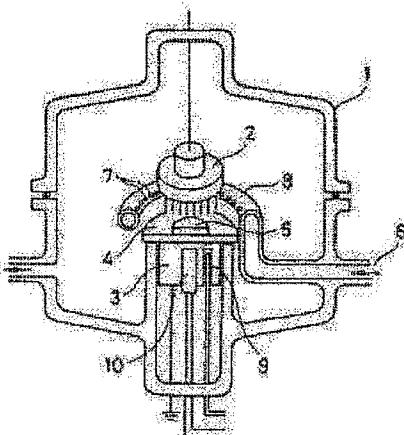
METHOD AND DEVICE FOR FORMING THIN FILM**Publication number:** JP1306569 (A)**Publication date:** 1989-12-11**Inventor(s):** OKAZAKI SACHIKO**Applicant(s):** JAPAN RES DEV CORP**Classification:****- international:** C23C16/50; C23C16/00; H01L21/205; C23C16/50; C23C16/00; H01L21/02; (IPC1-7): C23C16/50; H01L21/205**- European:****Application number:** JP19880138630 19880606**Priority number(s):** JP19880138630 19880606**Also published as:**

JP2048626 (B)

JP1630607 (C)

Abstract of JP 1306569 (A)

PURPOSE: To simplify a device and to facilitate the formation of a polymerized thin film on a substrate of a large area by setting an upper electrode consisting of plural fine wires, introducing a gaseous monomer mixed with an inert gas and converting the monomer into plasma in the air. **CONSTITUTION:** An upper electrode 2 consisting of plural fine wires is set in a reactor 1. A gaseous monomer such as hydrocarbon is mixed with an inert gas such as He, Ne or Ar and this gaseous mixture is uniformly dispersed toward a substrate 5 through a porous pipe 8. Voltage is impressed between the electrode 2 and a lower electrode 3 covered with a high solid dielectric 4 to convert the monomer into plasma under atmospheric pressure and a thin film is formed on the surface of the substrate 5 with the plasma.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

REFERENCE 1

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A) 平1-306569

⑫Int.Cl.

C 23 C 16/50
H 01 L 21/205

識別記号

府内整理番号

8722-4K

7739-5F

⑬公開 平成1年(1989)12月11日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭発明の名称 薄膜形成方法とその装置

⑮特 願 昭63-138630

⑯出 願 昭63(1988)6月6日

⑰発明者 岡崎 幸子 東京都杉並区高井戸東2-20-11

⑱出願人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑲代理人 弁理士 西澤 利夫

明細書

1. 発明の名称

薄膜形成方法とその装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 複数の細線からなる上部電極を有する反応容器内において、希ガスと混合して導入したモノマー気体を大気圧下にアラズマ状として基体表面に薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法。
(2) 基体を配置する下部電極上面に高固体誘電体を配設してなる請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(3) 請求項(1)記載の反応容器内に、基板表面近傍で気体を均一に拡散する多孔管を配設してなる大気圧アラズマ製膜装置。

(4) 下部電極上面に高固体誘電体を配設してなる請求項(3)記載の大気圧アラズマ製膜装置。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、薄膜形成方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下のグロー放電アラズマによるアラズマ製膜法に関するものである。

(従来技術)

従来より、低圧グロー放電アラズマによる製膜法が広く知られており、産業的にも様々な分野に応用されてもいる。この低圧グロー放電アラズマによる製膜法としては、有機化合物気体のアラズマ化によって薄膜形成する、いわゆる有機アラズマコーティング方法があることも知られている。

たとえば真空容器内において炭化水素ガスをアラズマ状として、シリコン基板またはガラス基板・上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法や、エチレンなどの不飽和炭化水素のアラズマ重合膜を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの従来より知られている低圧グロー放電アラズマによる製膜法は、いずれも $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr 程度の真空中での反応となるため、この低圧条件形成の装置、設備が必要であり、かつ大面積基板への製膜が難しく

かつ製造コストも高価なものとならざるを得ないという欠点があった。

この発明の発明者は、このような欠点を克服するために鏡面研削し、装置、設備の低コスト化と、大面積基板への薄膜の容易な大気圧下でのグロー放電プラズマによる製膜法をここに完成した。この背景となったのは、発明者による長年のオゾン発生用無声放電の研究と、プラズマ製膜法についての反応機構の解析であった。

大気圧下でのグロー放電プラズマによる反応については、すでにこの発明者は、プラスチック表面の含沸素ガスプラズマによる表面処理法を提案しており、この処理法をさらに発展させて製膜法を完成するに至っている。

(発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の低圧グロー放電プラズマ製膜法の欠点を解消し、装置および設備のコスト低下を図り、大面積基板への薄膜形成の容易な、大気圧下グロー放電プラズマによる製膜方法とその

装置を提供することを目的としている。

(発明の概要)

この発明は、上記の目的を実現するために、複数の細線からなる上部電極を有する反応容器内において、希ガスと混合して導入したモノマー気体を大気圧下にアラズマ状として基体表面に薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法を提供する。また、この発明は、この方法に好適に用いることのできる製膜装置を提供するものである。

製膜装置としては、複数の細線からなる上部電極を有し、さらには、基体を配置する下部電極の上面に高固体誘電体を配し、基体表面近傍で気体を均一に拡散する多孔管を配置しているものが示される。これを図示したものが第1図である。

この第1図は一つの例であるが、たとえばバイレックス製のベルジャー(1)からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極(2)と下部電極(3)とを有し、上部電極(2)は複数の細線によって構成している。また、下部電極(3)には、その上面にガラス、セラミックス、プラスチック

等の高固体誘電体(4)を設けている。この高固体誘電体(4)の上に板状体等の形状の基体(5)を設置する。

He、Ne、Ar等の希ガスと薄膜形成原料としての炭化水素等のモノマー気体との混合ガスは、導入口(6)より複数の開孔(7)を有する多孔管(8)に導入し、この開孔(7)より、基体(5)に対して均一に混合ガスが拡散するようになっている。未反応ガス、希ガス等は、反応容器の気体出口より排出する。

下部電極(3)部には、温度センサー(9)および加熱ヒーター(10)を装備している。冷却装置を備えることもできる。

たとえば以上のように例示することのできるこの発明の製膜装置においては、ベルジャー(1)内の反応域は、大気圧の条件に保たれている。このため、従来の低圧グロー放電プラズマ製膜装置のように、真空系の装置や設備は必要としない。

反応に使用する希ガスとしては、前記の通り、He、Ne、Ar等の適宜なものを単体または混

合体として用いることができるが、生成した薄膜に対するスパッタリングを最少とするためには質量の軽いHeを用いるのが好ましい。この希ガスと混合する薄膜形成原料としてのモノマー気体は、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素、ハロゲンその他の官能基を有する、もしくは有しない炭化水素類の任意のものを用い、所望のプラズマ混合膜を形成することができる。

希ガスとモノマー気体との混合比は格別規定的ではないが、希ガス濃度を約90%以上とすることが好ましい。気体も複数種のものを混合して使用してもよい。

この混合ガスのアラズマ化は、ガスが基体近傍のアラズマ域に均一に拡散供給される状態において行なうことが望ましい。このための手段としては、第1図に示した多孔管(8)、あるいはその他の適宜な手段とすることができる。装置の大きさ、電極の大きさによってその形状、構造を選択すればよい。この場合、外部気体(酸素、暨素等)の流入を幼くする。

プラズマ形成は高電圧の印加によって行うが、その際の電圧は、生成する重合膜の耐熱性、生成速度等に応じて決めることができる。周波数、電圧の制御により製膜速度は制御できる。たとえば第1図に示したように、上部電極(2)に細線を用い、かつ、下部電極(3)には高固体誘電体(4)を配設することにより、製膜の均一化、基板(5)の中心と周辺との膜厚の差を小さくすること、安定なグロー放電の生成を可能とする。この第1図の場合には、上部電極(1)は回転させることにより、さらに製膜を効率的なものとすることができる。

通常、大気圧の条件下ではグロー放電は容易には生じないが、希ガスを用いること、複数の細線からなる電極を用いること、さらには高固体誘電体を用いることにより高安定なグロー放電とそのプラズマ生成を可能とする。

なお、基板としては、セラミックス、ガラス、プラスチックなどの適宜な材料を使用することができ、また、使用する気体によっては、反応促進

用のハロゲン、酸素、水素などをさらに混合してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

実施例1

第1図に示した装置(電極直径30mm、電極間距離10mm)を用い、次の条件においてエチレンモノマーからポリエチレン膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 3.6 SCCM

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.05kV, 3mA

(c) 基板

カバーガラス

基板表面に、製膜速度 $12500\text{ \AA}/2\text{ hr}$ でポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度は良好であった。

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.01kV, 2.2mA

(c) 基板

カバーガラス

製膜速度 $16800\text{ \AA}/5.5\text{ hr}$ でポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度は良好であった。

実施例4

実施例1と同様にして、次の条件でエチレンの重合膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 3.6 SCCM

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.14kV, 3mA

(c) 基板

石英0.2mm厚ガラス

製膜速度 $9000\text{ \AA}/2\text{ hr}$ でポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度は良好であった。

実施例2

実施例1と同様にして、次の条件でエチレンの重合膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 6.0 SCCM

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.25kV, 6mA

(c) 基板

カバーガラス

製膜速度 $2100\text{ \AA}/2\text{ hr}$ でポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度は良好であった。

実施例3

実施例1と同様にして、次の条件でエチレンの重合膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 2.5 SCCM

このポリエチレン膜について厚みを評価したところ、実施例1～3と同様に、電極（直径30mm）の周辺および中心部分で各々製膜した部分での厚みのむらは極めて少なかった。

（発明の効果）

この発明は、以上詳しく述べた通り、従来の低圧グロー放電プラズマ製膜法に比べて、真空系の形成のための装置、設備が必要でなく、しかもそのための操作も不要であり、コスト低下効果に優れ、かつ、取扱いは容易である。試料等の出し入れによる圧力変化はなく、製膜時の圧力変動による影響も小さい。

しかもこの発明により、大気圧下での操作であって、装置が簡単なことから、大面積基板への複合薄膜形成も容易となる。従来に比べて真空系形成にともなう規模の制約も小さくて済む。

得られた薄膜の周辺と中心部の厚み差も小さい。

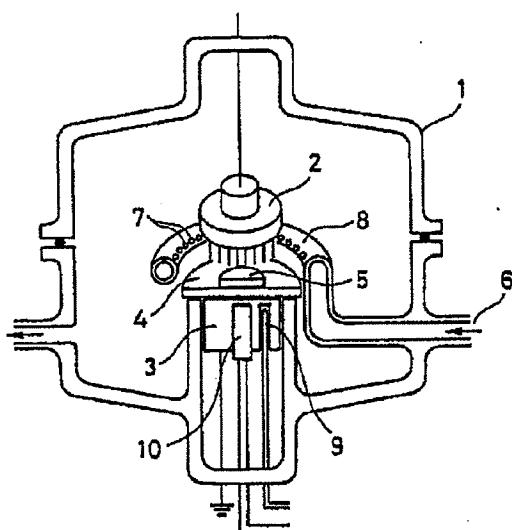
4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例としての製膜装置について示した斜視断面図である。

- | | |
|----------|-----------|
| 1…ベルジャー | 2…上部電極 |
| 3…下部電極 | 4…高固体誘電体 |
| 5…基 体 | 6…混合ガス導入口 |
| 7…開 孔 | 8…多孔管 |
| 9…温度センサー | 10…ヒーター |

代理人弁理士 西澤利夫

第1図



手続補正書(自発)

昭和63年 8月15日

特許庁長官 跡

1. 事件の表示
昭和63年特許願 第138630号
2. 発明の名称
薄膜形成方法とその装置
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区永田町二丁目5番2号
氏名 新技術開発事業団
理事長 赤明信久
4. 代理人(郵便番号150)
東京都渋谷区渋谷1-8-13
G Sハイム宮益坂903号
(電話東京(797)1081代表)
(9323) 弁理士 西澤利夫
5. 補正の対象
明細書全文
6. 補正の内容
別紙の通り

訂正明細書

1. 発明の名称

薄膜形成方法とその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 複数の細線からなる上部電極を有する反応容器内において、不活性ガスと混合して導入したモノマー気体を大気圧下にプラズマ状として基体表面に薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法。

(2) 基体を配置する下部電極上面に固体誘電体を配設してなる請求項(1)記載の薄膜形成方法。

(3) 請求項(1)記載の反応容器内に、基板表面近傍で気体を均一に拡散する多孔管を配設してなる大気圧プラズマ製膜装置。

(4) 下部電極上面に固体誘電体を配設してなる請求項(3)記載の大気圧プラズマ製膜装置。

3. 発明の詳細な説明

反応となるため、この低圧条件形成の装置、設備が必要であり、かつ大面積基板への製膜が難しくかつ製造コストも高価なものとならざるを得ないという欠点があった。

この発明の発明者は、このような欠点を克服するために鋭意検討し、装置、設備の低成本化と、大面積基板への製膜の容易な大気圧下でのグロー放電プラズマによる製膜法をここに完成した。この背景となったのは、発明者による長年のオゾン発生用無声放電の研究と、プラズマ製膜法についての反応機構の解析であった。

大気圧下でのグロー放電プラズマによる反応については、すでにこの発明者は、プラスチック表面の含沸素気体アラズマによる表面処理法を提案しており、この処理法をさらに発展させて製膜法を完成するに至っている。

(発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の低圧グロー放電プラズマ製膜法の欠点を解消し、装置および設備のコスト低

(技術分野)

この発明は、薄膜形成方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下のグロー放電プラズマによるプラズマ製膜法に関するものである。

(既来技術)

従来より、低圧グロー放電プラズマによる製膜法が広く知られており、産業的にも様々な分野に応用されてもいる。この低圧グロー放電プラズマによる製膜法としては、有機化合物気体のプラズマ化によって薄膜形成する、いわゆる有機プラズマコーティング方法があることも知られている。

たとえば真空容器内において炭化水素ガスをプラズマ状として、シリコン基板またはガラス基板上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法や、エチレンなどの不飽和炭化水素のプラズマ重合膜を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの既来より知られている、低圧グロー放電プラズマによる製膜法は、いずれも $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr 程度の真空中での

下を図り、大面積基板への薄膜形成の容易な、大気圧下グロー放電プラズマによる製膜方法とその装置を提供することを目的としている。

(発明の概要)

この発明は、上記の目的を実現するために、複数の細線からなる上部電極を有する反応容器内において、不活性ガスと混合して導入したモノマー気体を大気圧下にプラズマ状として基体表面に薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法を提供する。また、この発明は、この方法に併道に用いることのできる製膜装置を提供するものである。

製膜装置としては、複数の細線からなる上部電極を有し、さらには、基体を配置する下部電極の上面に固体誘電体を配し、基体表面近傍で気体を均一に拡散する多孔管を配設しているものが示される。これを図示したものが第1図である。

この第1図は一つの例であるが、たとえばバイレックス製のペルジャー(1)からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極(2)と下部電極(3)とを有し、上部電極(2)は複数の細線に

よって構成している。また、下部電極(3)には、その上面にガラス、セラミックス、プラスチック等の固体誘電体(4)を設けている。この固体誘電体(4)の上に板状体等の形状の基体(5)を設置する。

He , Ne , Ar や N_2 等の不活性ガスと薄膜形成原料としての炭化水素等のモノマー気体との混合ガスは、導入口(6)より複数の開孔(7)を有する多孔管(8)に導入し、この開孔(7)より、基体(5)に対して均一に混合ガスが拡散するようにしている。未反応気体、不活性ガス等は、反応容器の気体出口より排出する。

下部電極(3)部には、温度センサー(9)および加熱ヒーター(10)を設置している。冷却装置を備えることもできる。

たとえば以上のように例示することのできるこの発明の製膜装置においては、ベルジャー(1)内の反応域は、大気圧の条件に保たれている。このため、従来の低圧グロー放電プラズマ製膜装置のように、真空系の装置や設備は必要としない。

ばよい。この場合、外部気体(酸素、窒素等)の流入を妨ぐようにする。

プラズマ形成は高電圧の印加によって行うが、その際の電圧は、生成する重合膜の耐熱性、生成速度等に応じて決めることができる。周波数、電圧の制御により製膜速度は制御できる。たとえば第1図に示したように、上部電極(2)に細線を用い、かつ、下部電極(3)には固体誘電体(4)を配設することにより、製膜の均一化、基体(5)の中心と周辺との膜厚の差を小さくすること、安定なグロー放電の生成を可能とする。この第1図の場合には、上部電極(1)は回転させることにより、さらに製膜を効果的なものとすることができる。

通常、大気圧の条件下ではグロー放電は容易には生じないが、不活性ガスを用いること、複数の細線からなる電極を用いること、さらには固体誘電体を用いることにより高安定なグロー放電とそのプラズマ生成を可能とする。

なお、基体としては、セラミックス、ガラス、

反応に使用する不活性ガスとしては、前記の通り、 He , Ne , Ar , N_2 等の適宜なものを単体または混合体として用いることができるが、生成した薄膜に対するスパッタリングを最少とするためには質量の軽い He を用いるのが好ましい。この不活性ガスと混合する薄膜形成原料としてのモノマー気体は、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素、ハロゲンその他の官能基を有する、もしくは有しない炭化水素類の任意のものを用い、所望のプラズマ重合膜を形成することができる。

不活性ガスとモノマー気体との混合比は格別限定期ではないが、ガス濃度を約90%以上とすることが好ましい。気体も複数種のものを混合して使用してもよい。

この混合ガスのプラズマ化は、ガスが基体近傍のプラズマ域に均一に拡散供給される状態において行なうことが望ましい。このための手段としては、第1図に示した多孔管(8)、あるいはその他の適宜な手段とすることができる。装置の大きさ、電極の大きさによってその形状、構造を選択す

ラスチックなどの適宜な材料を使用することができ、また、使用する気体によっては、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさらに混合してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

実施例1

第1図に示した装置(電極直徑30mm、電極間距離10mm)を用い、次の条件においてエチレンモノマーからポリエチレン膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCH

エチレン : 3.6 SCCH

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.05kV, 3mA

(c) 基板

カバーガラス

基板表面に、製膜速度12500 A/2hrでポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度は良好であつ

た。

実施例2

実施例1と同様にして、次の条件でエチレンの重合膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 6.0 SCCM

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.25kV, 6 mA

(c) 基板

カバーガラス

製膜速度16800 Å / 5.5 hrでポリエチレン膜を得た。

透明で、付着強度は良好であった。

実施例3

実施例1と同様にして、次の条件でエチレンの重合膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 2.5 SCCM

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.01kV, 2.2mA

(c) 基板

カバーガラス

製膜速度16800 Å / 5.5 hrでポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度は良好であった。

実施例4

実施例1と同様にして、次の条件でエチレンの重合膜を形成した。

(a) 混合ガス

He : 4500 SCCM

エチレン : 3.6 SCCM

(b) グロー放電

大気圧

3000Hz, 1.14kV, 3 mA

(c) 基板

石英0.2 mm厚ガラス

製膜速度9000 Å / 2 hrでポリエチレン膜を得た。

透明で、付着強度は良好であった。

このポリエチレン膜について厚みを評価したところ、実施例1～3と同様に、電極（直径30 mm）の周辺および中心部分で各々製膜した部分での厚みのむらは僅めて少なかった。

(発明の効果)

この発明は、以上詳しく述べた通り、従来の低圧グロー放電プラズマ製膜法に比べて、真空系の形成のための装置、設備が必要でなく、しかもそのための操作も不要であり、コスト低下効果に優れ、かつ、取扱いは容易である。試料等の出し入れによる圧力変化はなく、製膜時の圧力変動による影響も小さい。

しかもこの発明により、大気圧下での操作であって、装置が簡単なことから、大面積基板への重合薄膜形成も容易となる。従来に比べて真空系形成にともなう規模の制約も小さくて済む。

得られた薄膜の周辺と中心部の厚み差も小さい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例としての製膜装置について示した斜視断面図である。

1 … ベルジャー

2 … 上部電極

3 … 下部電極

4 … 団体誘電体

5 … 基 体

6 … 混合ガス導入口

7 … 開 孔

8 … 多孔管

9 … 湿度センサー

10 … ヒーター

代理人 非理士 西澤利夫